This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

OIPE JC139
FEB 25 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Rikiya Kato et al

Application No.: 10/684,589 Art Unit: 1742

Filed: October 15, 2003

For: LEAD-FREE SOLDER BALL

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. §119, the Applicant claims the priority of Japanese Patent Application No. 2002-303197 filed in Japan on October 17, 2002.

A certified copy of the Japanese Patent Application, which is mentioned in the Declaration of the present application, is attached.

Respectfully submitted,

Michael Tobias

Michael Tobias
Registration Number 32,948

#40
1717 K Street, N.W., Suite 613
Washington, D.C. 20036
Telephone: (301) 587-6541
Facsimile: (301) 587-6623
Date: Feb 24, 2004
1056

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００２年１０月１７日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００２－３０３１９７

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００２－３０３１９７］

出 願 人
Applicant(s): 千住金属工業株式会社

２００３年 ９月２５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今 井 康 夫

出証番号 出証特２００３－３０７９０５９

【書類名】　特許願
【整理番号】　S3X160PJ
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　H05K　3/34
【発明者】
【住所又は居所】　東京都足立区千住橋戸町２３番地　千住金属工業株式会社内
【氏名】　加藤　力弥
【発明者】
【住所又は居所】　東京都足立区千住橋戸町２３番地　千住金属工業株式会社内
【氏名】　埜本　信一
【発明者】
【住所又は居所】　東京都足立区千住橋戸町２３番地　千住金属工業株式会社内
【氏名】　岡田　弘史
【特許出願人】
【識別番号】　000199197
【住所又は居所】　東京都足立区千住橋戸町２３番地
【氏名又は名称】　千住金属工業株式会社
【代理人】
【識別番号】　100081352
【住所又は居所】　東京都中央区日本橋本町４丁目４番２号東山ビル　広瀬内外特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】　広瀬　章一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　000365
【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　9724037

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　鉛フリーはんだボール用合金とはんだボール

【特許請求の範囲】

【請求項１】　原子％で、Ag：３～６％、Cu：１～４％、Co：0.02～２％、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール用合金。

【請求項２】　さらにＰを0.04～４原子％添加した、請求項１記載の鉛フリーソルダボール用合金。

【請求項３】　原子％で、Ag：３～６％、Cu：１～４％、Co：0.02～２％、Sn：残部からなる合金から成る鉛フリーはんだボール。

【請求項４】　前記合金に、さらにＰを0.04～4 原子％添加した、請求項３記載の鉛フリーはんだボール。

【請求項５】　原子％で、Ag：３～６％、Cu：１～４％、鉄族元素：0.02～２％、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール。

【請求項６】　さらにＰを0.04～４原子％添加した、請求項５記載の鉛フリーはんだボール。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】

本発明は、鉛フリーはんだボール用合金、特に電子機器のはんだ付けに用いる鉛フリーはんだボール用の合金に関する。

【０００２】

さらに別の面からは、本発明は、鉛フリーはんだボール、特に電子機器のはんだ付けに用いる鉛フリーはんだボールに関する。

【０００３】

【従来の技術】

現在、一般に使用されているはんだ合金は、Sn－Pb系のはんだ組成が主流になっている。この合金は、古来より使い続けられている長い実績を持ったはんだ合金で、特長として融点が低く、はんだ付け性が良いことが挙げられる。さらにSn－Pb系はんだ合金の代表的な組成例であるSn63％－Pbの合金は、はんだ表面が平

滑であり、はんだに光沢があるという優れた特性を有している。

【０００４】

従来にあって、電子機器は古くなって使いにくくなったり、故障したりすると廃棄処分されるが、その場合、プリント基板はシュレッダーで粉砕され、その中に含まれているはんだ合金（以下、単に「はんだ」とも云う）もプラスチックなどと一緒に産業廃棄物として地中に埋められて、捨てられていた。

【０００５】

しかしながら、今日では、地中に埋められたはんだの中の鉛成分が近年の化石燃料の多用で酸性化した酸性雨により溶けだし、地下水を汚染していることが問題となっている。そのため、プリント基板や電子部品のはんだ付けに鉛を含まないはんだ合金、すなわち鉛フリーはんだ合金を使用することが環境上および技術上大きな命題になってきている。

【０００６】

ところで、Sn－Pb系のはんだの代替としての鉛フリーはんだ合金の組成に関しては、Sn－Ag系及びSn－Ag－Cu系はんだが扱い易さの点から今後の鉛フリーはんだの中でも主流の地位を占めると言われている。

【０００７】

しかし、これらのはんだの融点は、220 ℃前後であり、現在使われているSn－Pb系はんだに比較すると使用温度が約30℃～40℃高くなる。そのため、電子部品によっては使用温度が高すぎて使用できない場合がある。さらに、Sn－Pb系のはんだに比較してはんだの濡れ性が悪く、Sn－Ag－Cu系の鉛フリーはんだ合金の場合、はんだ拡がり率がSn－Pb系の約８割である。

【０００８】

このように鉛フリーはんだ合金には、Sn－Pb系のはんだに比較して問題が多いが、地球環境を考えると、はんだ合金の鉛フリー化は一刻の猶予も許されない状況となっている。

【０００９】

ところで、現在の電子機器は、小型化、多機能化が求められており、電子機器の心臓部である半導体装置でも小型化、多機能化が求められている。以前の半導

体装置は、銅、42アロイ等の金属のリードフレームを用いたものであり、該リードフレームとプリント基板をソルダペーストを使って接合していたが、半導体リードフレームのスペースがプリント基板を占有するため、小型化に限界があった。また、半導体装置の作動速度は半導体素子からの回路距離にも影響があり、リードフレームを用いると半導体素子からの距離が長くなり、作動速度を速くすることができなかった。

【００１０】

このようなリードフレームを有する半導体装置の問題に鑑み、開発されたのがBGA と呼ばれるはんだボールを用いた半導体実装方法である。

はんだボールによる半導体実装方法は、以前のリードフレームタイプの半導体装置では、半導体素子にリードフレームを金線でワイヤーボンドして接合しセラミックで封止していた。

【００１１】

それに対してはんだボールによる半導体実装方法とは、半導体素子にはんだボールでバンプを形成し、該バンプでプリント基板に直接、はんだ付けをする。そのため半導体素子と基板間の距離が短く、半導体装置の動作速度を速くすることが可能となる。さらに、実装密度の点でもはんだボールによる半導体実装方法は、リードフレームの占有していたスペースが不要で、省スペースが可能である。近年とみにBGA およびBGA をさらに小型化したCSP(Chip Size Package)の採用が増加しており、はんだボールによる半導体実装方法が今後半導体実装の主流になりつつある。

【００１２】

BGA 、CSP 実装に使用されるはんだボールは、はんだ合金を直径2.0mm から0.1mm の球状にしたものが用いられる。このはんだボールは、真球度が高く、また表面が平滑であることが必要で、もし真球度が高くなく、引け巣やしわのあるはんだボールをBGA 、CSP に使用すると実装時にマウンターに吸着されなかったり、マウンターの吸い込み孔に嵌まり込んで抜けなくなったりして、不具合を発生させてしまう。

【００１３】

さらに、はんだボールの実装後には光学的なはんだボールの認識がおこなわれるが、光学的な認識では、表面状態が光沢の状態で焦点を合わせるのが一般的である。近頃では非光沢の状態で焦点を合わせる認識装置も出現しているが、はんだ表面の光沢、非光沢が混在していると認識装置の焦点が設定できず、はんだボールの認識に大きな支障をきたす。従って、はんだボールの表面は、平滑に近いことが必要である。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

Sn63％－Pbはんだ合金のはんだボールは、はんだボールの表面が平滑であるため、実装性が良い。さらにリフロー後の表面状態も平滑で光沢がある。それに対して、鉛フリーはんだ候補であるSn－Ag－Cu系のはんだボール、例えばSn－3.5Ag －0.7Cu 合金から成るはんだボールの場合は、ボール表面に引け巣ができやすく、表面にしわが多く発生する。さらに、リフロー後のはんだ表面状態が光沢、非光沢が混在しやすい。

【００１５】

そのため、Sn－Ag－Cu系合金のはんだボールは、実装時に前述のような不具合が多く発生していた。このことがはんだボールの鉛フリー化、つまりSn－Pb系合金はんだからSn－Ag－Cu系に代表される鉛フリーはんだボールへ変更していくのに大きな問題となっていた。

【００１６】

ここに、本発明の課題は、Sn－Ag－Cu系のはんだボールの表面に発生する引け巣やしわがなく、実装性の良い、はんだボールを提供することである。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

ところで、Sn－Ag－Cu系のはんだボールの表面に引け巣やしわが発生する原因は、はんだボールは一定量の固体のはんだを再溶融させてから冷却して製造することにある。つまり、Sn－Ag－Cu系のはんだを加熱し、冷却する工程を考察することにより、Sn－Ag－Cu系のはんだボールのはんだの表面が平滑でない原因解明ができる。

【００１８】

このような着想のもとに、本発明者らは、種々検討を重ねた。

すなわち、液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、はんだが結晶化して析出してくる。その後はんだの結晶が成長して徐々に固体に変化していく。このはんだの結晶の成長は全体的に成長するわけでなく、一定方向にだけ成長して樹枝状の結晶が発生する場合がある。

【００１９】

Sn－Ag－Cu系はんだでは、Sn－Pb系はんだの示差熱分析曲線（DSC 曲線）と比較して、ピーク温度に幅が生じやすい。また、実際の冷却では冷却速度が速く、本来共晶であるべき組成からずれる。そのずれがSn－Ag－Cu系はんだでは、Sn－Pb系はんだより大きいため、また過冷も大きめになるため樹枝状の結晶や結晶の粗大化が起きる時間が生じ易い。それが成長して引け巣と呼ばれるはんだ表面の荒れが発生する。それに対して、Sn－Pb系のはんだでは、連続的な結晶化は起こりづらい。

【００２０】

Sn－Pb系のはんだに比較して、Sn－Ag系およびSn－Ag－Cu系のはんだの表面が平滑でないのは、冷却されて固体に変化するとき、樹枝状の結晶が発生しやすいためである。

【００２１】

このような点に着目してさらに検討重ね、本発明者らは、Sn－Ag－Cu系のはんだボールのはんだ組成に、溶融温度の高い金属を添加すると引け巣やしわを防止できることを見出し本発明を完成させた。そして、さらにＰを添加することにより、濡れ性の改善が図れることを見出したものである。

【００２２】

ここに、本発明における知見は次の通りである。

(1)液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、溶融したはんだ粒子が冷却されることにより、はんだ成分が結晶化し、析出してくる。析出した結晶を核として、はんだの固溶体が取り付き徐々に成長していく。このはんだの結晶の成長は平均的に成長するわけでなく、一定方向にだけ成長して樹枝状の結晶が発生

する場合がある。樹枝状の結晶の成長は、液相－固相の変化時に過剰な固溶体が生じる場合に発生しやすい。

【００２３】

(2)液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、結晶化した核が多く存在すると、その周りから固溶体が固まり始め、過剰な固溶体が生じ難い。そのため連続的な結晶の成長が阻害され、樹枝状の結晶が発生し難くなる。

【００２４】

そのため、Sn－Ag系およびSn－Ag－Cu系のはんだに、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属を添加することにより樹枝状結晶の急激な発生を押さえることができる。

【００２５】

(3)Sn－Ag系およびSn－Ag－Cu系のはんだで、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属として、金属単独で融点が高いことなどの条件が考えられる。この条件を満たす材料としてFe族の金属Fe、Ni、Coが挙げられる。これらの金属は、金属単独で融点が高く、冷却されて固体に変化するとき、結晶化して核となりやすい。はんだボールについて検討したところ、Fe族の金属、特にCoをSn－Ag－Cu系のはんだに添加することにより、はんだボールの表面に発生する引け巣やしわを防止して、実装性の良いはんだボールが得られることを発見した。添加したCoは、はんだボールの表面に偏析する。Coの添加量が多すぎるとはんだ中に均一に溶け込まず、結晶化してしまう。さらにCoの過剰の添加ははんだの濡れ性を低下させる。Coの添加量が少なすぎるとはんだボールの表面に均一に分散せず、効果が少ない。引け巣やしわのないはんだボール表面にするには、CoをSn原子１個当たり0.0002～0.02原子％添加することによりはんだボール表面の平滑化を改善する。

【００２６】

ここに、本発明は、原子％で、Ag:3～6 %、Cu:1～4 %、Co:0.02 ～2 %、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール用合金およびそのようなはんだ合金から成るはんだボールである。

【００２７】

本発明の好適態様にあっては、上記はんだ合金には、さらにＰを0.04～4 原子％添加してもよい。

【００２８】

【発明の実施の形態】

次に、本発明において合金組成を上述のように規定した理由について詳述する。本明細書においてはんだ合金の組成を規定する「％」は、とくにことわりがないかぎり「原子％」を意味する。

【００２９】

Ag:

本発明のSn－Ag－Cu系鉛フリーはんだボールの組成のうち、Agは３原子％以上添加することにより、溶融温度を下げる効果を持ち、さらに濡れ性の改善、強度の向上にも役立つ。しかし、余り過剰に添加すると、はんだの溶融温度を上昇させて、はんだの濡れ性を劣化させてしまうため、６原子％以下とする。好ましくは、3 ～5 原子％である。さらに、Agの添加量としては、はんだの溶融温度を低くできる組成として、Snに対して70：５原子％の添加が好ましい。

【００３０】

Cu:

Cuの１原子％以上の添加は、強度の改善効果を持ち、少量のCuの添加は濡れ性の改善をもたらす。しかし、４原子％を越えたCuの多量の添加は、はんだの溶融温度を上昇させて、はんだ濡れ性を劣化させてしまう。好ましくは、1 ～3 原子％である。さらに、好ましいCuの添加量はSnに対して70：１原子％である。

【００３１】

Co:

鉄族の金属、Fe、Ni、Coを添加することではんだボールの表面平滑性を確保できるが、好ましくは、Coは、はんだボール表面の平滑化を改善するために0.02原子％以上添加する。しかし、Coの添加量が多すぎるとはんだの濡れ性を低下させることから、２原子％以下とする。好ましくは、0.02～0.5 原子％である。

【００３２】

P:

Sn－Ag－Cu系のはんだに、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属を添加することで、樹枝状の結晶の発生を押さえることができるが、核として結晶化しやすい金属を添加すると、添加量により濡れ性に悪影響を与えることもあり得る。この対策として、Ｐを少量添加すれば核として結晶化しやすい金属を添加した場合でも、今まで以上の濡れ性を発揮することができる。Ｐの添加量は0.04～4 原子％である。

【００３３】

Sn:

本発明にかかるはんだ合金の組成の残部はSnであり、一般には、86～96原子％を占める。

【００３４】

その他、不可避的不純物として、Pb、Sb、Biなどを合計量として0.2 原子％以下は許容される。

本発明にかかるはんだボールは、半導体装置のＢＧＡ、ＣＳＰなどのはんだバンプ形成用に使用される限り、特にその大きさ等について制限はないが、通常は、直径: 約0.05～1.0 mmのものである。

【００３５】

はんだボールの製造方法は、線状はんだを一定長さに切断したものを上部が高温、下部が低温となった油中で溶融・冷却するという油中造球法、あるいは溶融はんだを小さな穴から流出させて微細化する直接造球法がある。これらのはんだボールの製造方法は、溶融状態のはんだを自らの表面張力により球状にするものである。

【００３６】

次に、実施例によって本発明の作用効果をさらに具体的に説明する。

【００３７】

【実施例】

本例では、次の表１にあげる各はんだ組成のはんだボール（直径:0.5mm）を作り、はんだボール実装機での実装性、およびはんだボール検査機での認識率を比較した。

【００３８】

結果として、CoをSn－Ag－Cu系鉛フリーはんだの核として添加することにより、鉛フリーはんだボールは、引巣、凹凸の表面状態が改善された。

Co を添加することにより、鉛フリーはんだボールの表面は凹凸は発生するものの、はんだ表面の凹凸が微細化しているため、引巣の発生がなく、はんだ表面の凹凸が均一となる。

【００３９】

それを裏付けるように、はんだボール実装機での実装不具合、検査機での認識不具合発生率も大幅に改善された。はんだ拡がり率は、核として結晶化しやすい金属を添加することにより、添加しない場合に比較して、濡れ性が若干悪くなる傾向があるが、Ｐを添加することにより、Sn－Pb系のはんだ広がり率までは達しないまでも、明らかに改善されている。

【００４０】

表１の結果から分かるように、CoをSn－Ag－Cu系鉛フリーはんだに、Sn：86～96原子％、Ag：3 ～5 原子％、Cu：1 ～3.5 原子％、Co:0.2～1.8 原子％となるように添加することにより、はんだボールの表面の平滑化に改善が見られる。

【００４１】

この組成にさらにＰを0.04～4 原子％添加することで濡れ性の改善が図れる。

図１～図３は表１に示すようにそれぞれ本発明例、比較例、そして従来例のはんだボールの外観の顕微鏡写真である。

【００４２】

【表１】

		はんだ組成（原子%） Co、Cr、Pt、Pb	はんだ 表面状態	実装機での 実装不具合 (%)	検査機での 認識不具合 (%)	はんだ 拡がり率 (%)
実施例	①	Ag3.8-Cu1.3-Co0.02-Sn残	平滑 (図1)	0.01	0.04	82
	②	Ag3-Cu1.0-Co0.02-Sn残	平滑	0.01	0.04	80
	③	Ag5-Cu3.5-Co0.02-P3.4-Sn残	平滑	0.01	0.04	78
比較例	④	Ag3.8-Cu1.3-Sn残	引巣 凹凸 (図２)	0.08	1.2	82
	⑤	Sn75-Pb 残	平滑 (図３)	0.01	0.03	92

【００４３】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明にあっては、Sn－Ag－Cu系のはんだボールのはんだ組成に、Coを添加することにより、Sn－Ag－Cu系のはんだボールの表面に発生する「引け巣」と呼ばれるはんだボール表面に生じるひび割れや、はんだボール表面の凹凸感を解決して、実装性の良いはんだボールを供給できる。また、さらにＰを添加することにより、濡れ性の改善が図れる。本発明のはんだボールとしたときのその実用上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】

実施例１において用いたAg3.8-Cu1.3-Co0.02-Sn 残(原子%) から成る合金からなるはんだボールの顕微鏡写真である。

【図２】

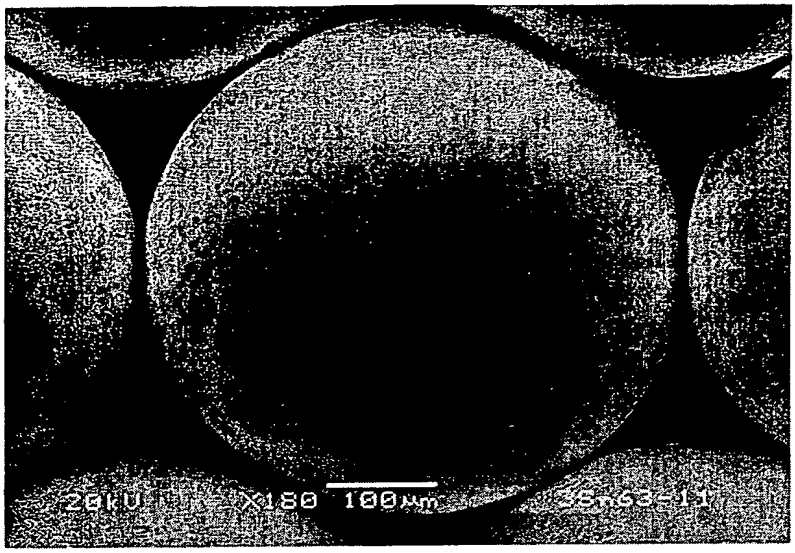
比較例１において用いたAg3.8-Cu1.3-Sn残(原子%) から成る合金からなるはんだボールの顕微鏡写真である。

【図３】

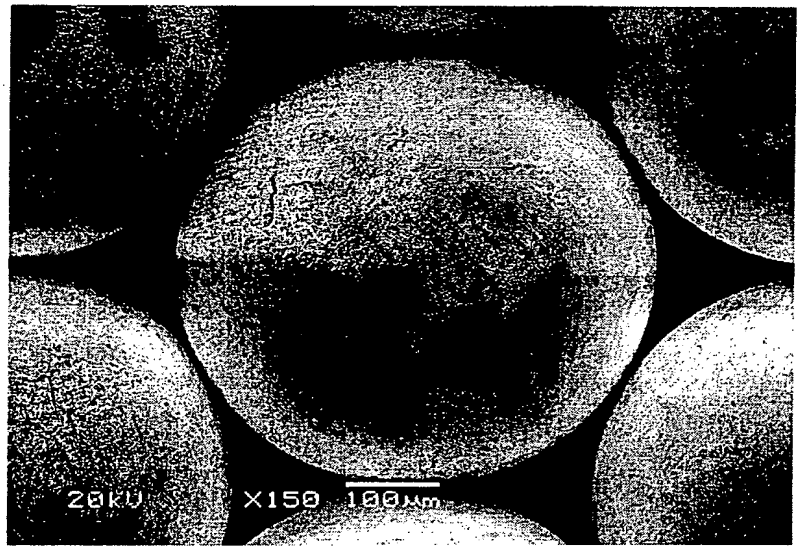
比較例２において用いたSn75-Pb 残(原子%) から成る合金からなるはんだボールの顕微鏡写真である。

【書類名】　図面

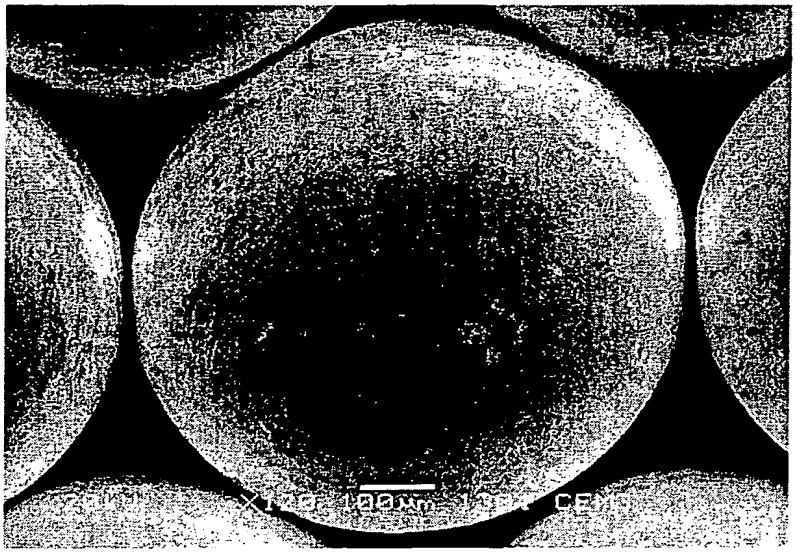
【図１】



【図２】



【図３】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　「引け巣」と呼ばれるひび割れがなく、はんだボール表面に光沢部、非光沢部が混在せず、実装、検査時の問題がなく、実装性の良いはんだボールを提供する。

【解決手段】　Sn－Ag－Cu系合金のはんだボールのはんだ組成に、Coを添加する。さらにＰを添加することにより、濡れ性の改善を図る。

【選択図】　　図１

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００２－３０３１９７
受付番号	５０２０１５６５０６１
書類名	特許願
担当官	第四担当上席　　００９３
作成日	平成１４年１０月１８日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成14年10月17日

次頁無

特願２００２－３０３１９７

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００１９９１９７］

１．変更年月日　　１９９０年　８月　６日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　東京都足立区千住橋戸町２３番地
氏　名　　千住金属工業株式会社